Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy

روشها آب آلوده را با تخریب ترکیبهای آلی موجود در آن

تميز مي كنند [٣-٧]. در ميان اين روشها، فوتو كاتاليز به

دلیل توانایی آن در تجزیه مولکولهای رنگ آلی در فاضلاب به

مواد بی ضرر به طور گسترده به کار رفته است [۸، ۹].

فوتوكاتاليزورهاى نيمرسانا با يك منبع نور با طول موج ويژه

كار مىكنند تا با انتقال الكترونها به نوار رسانش و حفظ

حفرهها در نوار ظرفیت، جفت الکترون-حفره تولید کنند.

جفت الكترون-حفره توليد شده مجموعه اى از واكنشهاى

شیمیایی پیچیده را بر روی سطوح نیمرسانا آغاز میکند که

منجر به تخریب آلایندههای جذب شده و همچنین حذف

مقاله پژوهشی

مجله بلورشناسی وکانی شناسی ایران سال سی و دوم، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۳۷۹ تا ۳۹۲

سنتز و مشخصهیابی نانوفوتوکاتالیزور قابل بازیافت Ag2S/ZnS پوشش داده شده با نانوذرات Fe3O4 در تخریب رنگ متیل قرمز

محبوبه بیگمرادی^۱، پروانه ایرانمنش^{*۱}، سمیرا سعیدنیا ^۲

۱ - گروه فیزیک، دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران
 ۲ - گروه شیمی، دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران
 (دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۸/۲۴، نسخه نهایی: ۳۰/۱۰/۳۰)

چکیده: در این پژوهش، نخست نانو کامپوزیت Ag₂S/ZnS به وسیله نانوذرات نقره به همراه ZnS سنتز شد سپس با بارگذاری مگنتایت روی آن، نانو کامپوزیت مغناطیسی Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ به روش همرسوبی شیمیایی تهیه گردید. برای بررسی ویژگیهای ساختاری و ریختاری این نانو کامپوزیت ها از روشهای مختلفی از جمله پراش پرتوی ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی عبوری، طیف سنجی نورتابی و تخلخل سنجی استفاده شد. الگوی پراش پرتو x با قلههای مشخصه ساختار مکعبی ZnS، 40 و ساختار تک میل Ag₂S/ZnS را تایید کرد. تحلیل FTIR به خوبی تشکیل پیوندهای شیمیایی مولکول ها را نشان داد. تخلخل نانو کامپوزیت ها و حضور مزو حفره ها به روش برونر امیت-تلر (BET) تایید شد. شدت قله نورتابی نانو کامپوزیت داد. تخلخل نانو کامپوزیت ها و حضور مزو حفره ها به روش برونر امیت-تلر (BET) تایید شد. شدت قله نورتابی نانو کامپوزیت طول عمر الکترون-حفره است. این رخداد باعث افزایش عملکرد فوتو کاتالیزوری Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ شد. در آخر، میزان تخریب رنگ متیل قرمز توسط این فوتو کاتالیزورها بررسی شد که نانو کامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و مولکور ای تخریب رنگ تریس موتر کین موتو کاتالیزورها برسی شد که نانو کامپوزیت Ag₂S/ZnS رون می برونر بازیر کیب جفت الکترون - خفره و افزایش متیل قرمز توسط این فوتو کاتالیزورها بررسی شد که نانو کامپوزیتهای Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ میزان تخریب رنگ تابش نور فرابنفش به ترتیب ۶۰/۹ در می ۹ در مدت زمان ۷۵ دقیقه تخریب کردند.

واژههای کلیدی: نانو کامپوزیت؛ مگنتایت؛ Ag₂S/ZnS؛ روشBET؛ عملکرد فوتو کاتالیزوری.

مقدمه

آلودگی محیط زیست طبیعی در حال حاضر به دلیل پیشرفت سریع فناوری و انقلاب صنعتی یک نگرانی عمده است. به ویژه آلودگی آبهای طبیعی خطر قابل توجهی برای سلامتی است و بر کیفیت زندگی انسان و اکوسیستم اثر میگذارد [۱، ۲]. تخلیه پسابهای صنعتی دربردارنده سموم مختلف از منابع اصلی آلاینده در منابع آبی است. برای حل این مشکل از روشهای مختلفی از جمله فرامرکز گریزی، ته نشینی، صافی، جذب کربن فعال، تصفیه ازن، روشهای گرانشی و شناوری، اکسایش، اسمز معکوس و فوتوکاتالیز استفاده شده است. این

*نویسنده مسئول، تلفن ۹۱۵۵۱۱۷۵۸۴ نمابر: ۰۳۴۳۱۳۱۲۴۲۹، پست الکترونیکی: p.iranmanesh@vru.ac.ir

Copyright © 2024 The author(s). This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (<u>https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/</u>) Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited

چونسطح ویژه بزرگ و جداسازی ساده با میدان مغناطیسی باكترىها و برخى ويروسها طى تصفيه ثانويه فاضلاب مى شود. خارجی، کاربردهای مختلفی دارند. یکی از این نانوذرات تاكنون چند فوتوكاتاليزور نيمرسانا چون سولفيدها [١٣-١٠]، اکسیدها [۱۴–۱۹] و اکسی نیتریدها [۲۰–۲۳] برای تخریب مغناطیسی، اکسید آهن است که ساختار بلوری اسپینل معکوس دارد. این ماده زیستسازگار و غیر سمی است، از این آلایندههای آلی سمی در فاضلاب بررسی شدهاند. هدف اصلی ارائه یک فوتوکاتالیزور موثر، کارآمد، ارزان و در دسترس است رو در بسیاری از موارد چون کاربردهای مغناطیسی با اشباع بالا برای انتقال ذرات با میدان مغناطیسی متناوب و کاربردهای که بتوان آن را بازیابی کرد و در واکنش دوباره استفاده کرد. پزشکی استفاده می شود. هم چنین این ماده در نانوذرات این دسته از مواد توانایی بالایی برای بهبود عملکرد و هسته/پوسته به همراه سایر نانوذرات برای ارائه ویژگیهای قابلیتهای گسترده فراورده ها در برخی از بخشهای صنعتی مغناطیسی به نانوذرات همراه، استفاده می شود [۲۹]. بررسی-به ویژه در الکترونیک دارد. نیمرساناهای سولفید نقره (Ag₂S) های گستردهای برای دستیابی به انواع ساختارهای کامپوزیتی و سولفید روی (ZnS) به طور گسترده برای ساخت دستگاههای الکترونیکی مدرن استفاده میشوند. گسترش با عملکرد بهتر نسبت به اجزای جداگانه آنها انجام شده است. لی و همکاران کامیوزیت هسته-یوسته Ag₂S/ZnS را با یک نانوکامیوزیتهای نیمرسانا شامل نانوذرات Ag₂S و ZnS امکان فرآیند گرمابی ساده سنتز کردند و اثر Ag_2S را بر ساختار، تنظیم گاف نواری را برای چنین ساختارهای نامتجانسی فراهم می کند [۲۴]. Ag₂S اغلب با دیگر کاتالیزورهای نیمرسانا ریختار و ویژگیهای نوری بررسی کردند [۳۰]. آنها دریافتند ترکیب می شود تا یک فوتوکاتالیزور مرکب را تشکیل دهد که که کارایی فوتوکاتالیزوری کامپوزیت Ag₂S/ZnS برای تجزیه محلول آبی رودامین B بسیار بالاتر از ZnS یا Ag₂S خالص عملکرد فوتوکاتالیزوری را بهبود ببخشد. این ماده دارای گاف زیر تابش نور مرئی است [۳۰]. ژانگ و همکاران نانوکامپوزیت نواری کوچکی بین ۰٫۹ تا ۱٬۰۵ eV است که آن را به یک ماده ZnS-Ag₂S را با روش گرمابی دو مرحله ای سنتز کرده و نیمرسانا برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری زیر تابش مرئی و ویژگیهای فوتوکاتالیزوری بسیار خوبی را مشاهده کردند [۳۱]. فروسرخ نزدیک (NIR) تبدیل میکند. با این حال، چند عیب ویژگیهای ساختاری و تغییرات ریختاری با تنظیم نسبت وزنی این کاتالیزور چون انباشت ذرات، اکسایش آسان و جداسازی پیشسازهای ZnS و AgNO₃ شد. آنها ویژگیهای دشوار ممكن است عملكرد كاتاليزورى آن را محدود كند [٢۵]. در میان نیمرساناهای مورد بررسی، سولفیدهای فلزی به دلیل فوتوکاتالیزوری نمونههای به دست آمده را بر پایه تخریب رنگ متیل نارنجی بررسی کرده و نتیجه گرفتند که اصلاح سطح داشتن گاف نواری مناسب، امیدوارکننده ترین عملکرد را برای کرههای ZnS با Ag_2S منجر به افزایش فعالیت تصفیه آب در زیر نور مرئی نشان دادهاند. به ویژه، ZnS به فوتوکاتالیزوری در مقایسه با ZnS خالص شده است. افزون بر دلیل توانایی منفی بالای الکترونهای برانگیخته و تولید سریع این، این روش را می توان برای تهیه سایر کاتالیزورهای جفت الكترون-حفره و همچنين غيرسمي بودن، سازگاري با کامپوزیتی بر پایه بر سولفید نیز گسترش داد [۳۱]. به طور محیطزیست و پایداری بالا، از بهترین فوتوکاتالیزورها شناخته مشابه، ترکیبهای کامپوزیت ZnS جدید چون TiO₂/ZnS می شود [۲۶]. افزون بر این، ZnS یک ماده مفید و کارآمد [٣۵] ZnS–CuS ،[٣۴] ZnS/ZnO .[٣٣] ZnS/CdS .[٣٢] است، اما برخی اشکالهای اساسی نیز دارد، از جمله سطح و [ZnS-CoFe₂O₄] [78]، برای کاربردهای مختلف سنتز محدود، بازده جداسازی ضعیف و توانایی کم برای انتقال شدهاند. از این رو، ZnS-Ag₂S یک ساختار نامتجانس شناخته حاملها با تحریک نور [۲۷]. به احتمال بسیار بهترین روش شده برای بررسی ویژگیهای ساختاری و نوری است [۳۷ و جایگزین برای غلبه بر این اشکالها، تشکیل نانوساختارهای ۳۸]. در سال ۲۰۲۱، وانگ و همکارانش از یک کامپوزیت مرکب است. ساختارهای نامتجانس شامل بیش از یک جزء مغناطيسى آلاييده با نانوذرات نقره براى تجزيه كاتاليزورى فعال، برای کاربردهای عملی جذاب هستند، هم محاسبههای متيلن آبي، ۴-نيتروفنول و رودامين B استفاده كردند [۳۹]. نظری و هم نتایج تجربی ویژگیهای نوری قابل توجه این نانوکامپوزیت با یک روش دو مرحله ای تهیه شد. در مرحله نانوساختارهای مرکب را در مقایسه با اجزای جداگانه آنها نخست، ریزکرههای مغناطیسی اصلاح شده با گروههای تایید میکنند [۲۸]. نانوذرات مغناطیسی به دلیل ویژگیهایی

ریزامولسیونی سنتز شدند. سپس یونهای نقره در سطح ریزکرههای PS@Fe₃O₄ جذب و بازسازی گردیدند. برای بررسی عملکرد کاتالیزوری این نانوکامپوزیت، آزمایشهای تجزیه متیلن آبی، ۴-نیتروفنول و رودامین B در حضور NaBH4 انجام شد [۳۹]. بازده کاتالیزوری این ماده به سطح ویژه بالای آن مربوط می شود. کاتالیزور Ag@PS@Fe₃O₄ به دلیل پراکندگی خوب و بارگذاری بالای نانوذرات نقره، جایگاههای فعال بسیاری داشت و از این رو، قابل پیش بینی بود که عملکرد کاتالیزوری خوبی از خود نشان دهد. در سال ۲۰۲۰، گوا و همکارانش ساختار نامتجانس Ag/MoS₂ Defective/a-Fe₂O₃ را به روش گرمابی سنتز کردند که عملکرد بسیار خوبی در تخریب فوتوکاتالیزوری فنتون و اسید سالیسیلیک تحت تابش نور مرئی و نور NIR-Vis نشان داد [۴۰]. به روشنی دیده شده است که توانایی جذب نوری-α ترکیب شده با مواد دیگر به طور قابل
توجهی بهبود Fe_2O_3 مییابد [۴۰]. خراسانی پور و همکاران عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوكامپوزيت ZnS/MoS₂ پوشش داده شده با نانوذرات را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که نانوکامپوزیت ${\rm Fe}_3{
m O}_4$ ZnS/MoS₂/ Fe₃O₄ رنگهای متیل نارنجی و اسید قهوه ای را زیر تابش نور فرابنفش در مدت ۹۰ دقیقه به ترتیب ۸۵٬۶۰ و ۸۳٬۳۳ درصد تخریب میکند [۴۱]. به نظر می رسد که تهیه نانوفوتوكاتاليزور مغناطيسى قابل استفاده دوبارهبراى تجزيه رنگهای آلی ضروری باشد. این گونه نانوساختارها افزون بر عملکرد فوتوکاتالیزوری خوب در حضور نور خورشید، به دلیل ویژگیهای مغناطیسی به راحتی و به طور کامل از مخلوط واكنش جدا می شدند و قابل استفاده دوباره هستند.

کر ہوکسیل COOH-PS@Fe₃O₄ با پلیمری شدن

در این پژوهش، نخست نانوذرات نقره سنتز شدند، سپس نانوذرات نقره به روش همرسوبی شیمیایی با نانوذرات ZnS کامپوزیت شده و نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS را تشکیل دادند. در مرحله آخر، نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS با نانوذرات مغناطیسی Fe₃O4 پوشانده شده و نانو فوتوکاتالیزور مغناطیسی مغناطیسی Ag₂S/ZnS یوشانده شد. سنتز موفق ساختار سه تایی با روشهای مختلف تایید شد. سپس پارامترهای مؤثر بر بازده واکنشهای تخریب فوتوکاتالیزوری شامل مقدار ماده، مقدار رنگ و PH بهینه شدند. چنان که بیان شد، در این پژوهش از نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 در تخریب نوری متیل قرمز

زیر تابش نور مرئی و فرابنفش استفاده شد، نانوکامپوزیت 442 Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 یک ماده زیست سازگار و غیر سمی است. این نانوکامپوزیت سهتایی به روش آسان و ارزان همرسوبی شیمیایی سنتز شد و دارای ویژگیهای شگفتانگیزی از جمله روش سنتز آسان، سمیت کم، فعالیت سطحی بالا و قابل بازیابی و استفاده دوباره است که میتواند برای تصفیه پسابهای صنعتی مفید باشد.

سنتز و مشخصهیابی مواد

مواد مورد استفاده برای سنتز نانو کامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ عبارت بودند از: استات روی (Na₂S.9H₂O)، سولفید دی سدیم (Na₂S.9H₂O)، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (C₁₀H₁₆N₂O₈Am)، ایا (C₁₀H₁₆N₂O₈Am) یا EDTA محلول آمونیاک (H₁ON)، تیوره (L₁₀CSNH₂)، اسید نیتریک (HNO₃)، کلرید آهن دو ظرفیتی (FeCl₂)، کلرید آهن سه ظرفیتی (FeCl₃)، آب یون زدایی شده، اتانول، نیترات نقره (AgNO₃)، گلوکز (C6H₁₂O₆)، پلی وینیل پیرولیدون نقره (PVP)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، متیل قرمز (Methyl Red). معتبر تهیه شدند.

سنتز نانوذرات Ag

نانوساختار نقره به روش همرسوبی شیمیایی تهیه شد. نانوذرات نقره با احیای نیترات نقره در محلول آبی پلی وینیل پیرولیدون تولید شدند. از گلوکز به عنوان عامل کاهنده و از هیدروکسید سدیم نیز برای تسریع واکنش استفاده شد. نخست محلول A با حل کردن ۲٫۴ گرم نیترات نقره در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر و محلول B با ترکیب PVP، گلوکز و هیدروکسید سدیم در ۶۰ میلی لیتر آب تهیه شدند. محلولها در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شده و سپس محلول A به آرامی به محلول B اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. ذرات با دستگاه فرامرکز گریز جدا شدند و فراورده چند بار با آب مقطر شسته شد تا اثر یون منفی NO₃ به طور کامل از بین رفت. الگوی XRD تشکیل ساختار بلوری Ag را تایید کرد.

منتز نانوكامپوزيت Ag₂S/ZnS

نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS به روش همرسوبی سنتز شد؛ به این صورت که مقدار ۰٫۱ مولار از Ag سنتز شده با ۲۰ میلیلیتر آب مقطر مخلوط گردید سپس محلولهای استات روی و

EDTA به طور همزمان به آن اضافه و هم زده شدند. محلول EDTA قطره قطره به این محلول اضافه شد سپس با افزودن Na₂S قطره قطره به این محلول اضافه شد سپس با افزودن محلول آمونیاک، pH محلول نهایی به ۷ رسید. پس از هم زدن، رسوب تشکیل شده در چند مرحله فرامرکز گریزی و با آب مقطر شستوشو شد و سپس رسوب به مدت ۲۴ ساعت در مای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در کوره خشک گردید. در این مرحله، نانوکامپوزیت دوتایی Ag₂S/ZnS ساخته و مشخصه یابی شد.

سنتز نانوكامپوزيت مغناطيسي نامتجانس Ag2S/ZnS/Fe3O4

برای سنتز نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 ، مقدار ۰٫۱ مولار از ماده ساخته شده در مرحله پیشین با ۲۰ میلیلیتر آب مقطر مخلوط و در دستگاه فراصوت پراکنده شد، سپس محلولهای FeCl₃ و FeCl₁ با نسبت مولی دو به یک آماده شده و به طور همزمان به سوسپانسیون Ag₂S/ZnS اضافه شدند. در مرحله بعد، PH محلول با افزودن قطره قطره محلول آمونیاک در مقدار ۹ تنظیم شد. در آخر، رسوب تشکیل شده با آهنربا جمع آوری و با آب مقطر شستوشو شد و پس از خشک شدن در کوره، مشخصه یابی گردید.

تهیه نمونهها برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری

تخریب رنگ متیل قرمز با نانوکامپوزیت سه تایی Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ بررسی شد. به این ترتیب، ۲۰ میلی گرم فوتوکاتالیزور به محلول ۲۰ ppm ۲۰ متیل قرمز اضافه شد و عملکرد تخریب رنگ در PH های اسیدی، قلیایی و خنثی که با استفاده از آمونیاک و اسید نیتریک تنظیم شده بودند، بررسی گردید. پس از افزودن فوتوکاتالیزور به رنگ، محلول در تاریکی قرار گرفت و به مدت حدود یک ساعت هم زده شد تا جذب/واجذبهای سطحی صورت گرفته و به حالت تعادل برسد. پس از آن، محلول در معرض تابش نورهای فرابنفش و مرئی قرار گرفت و در گستره زمانی مشخص ۱۵ دقیقه، مقداری از محلول برای بررسی میزان تخریب رنگ برداشته و با طیف سنچ بررسی شد. سرانجام، فوتوکاتالیزور برای استفاده دوباره با

روشهای مشخصه یابی

ویژگیهای ساختاری، ریختشناسی، نوری و سرانجام فوتوکاتالیزوری نمونههای سنتز شده بررسی گردید. مشخصه-یابی ساختاری و ریختشناسی آنها با پراشسنج پرتو ایکس (XRD) مدل ایکسپرتپرو شرکت پآنالتیکال، طیفسنج تبدیل

فوریه فروسرخ (FTIR) مدل نیکلتیس شرکت ترموساینتفیک، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) مدل ایام 40 100 شرکت زایس، جذب و واجذب سطحی نیتروژن با دستگاه مدل بلسرپ شرکت میکروتراک بل کراپ و طیفسنج نورتابی (PL) مدل کاری اسلیپس شرکت واریان انجام شدند.

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو X

الگوی پراش پرتوی X یک روش استاندارد برای تشخیص فازهای ماده و ساختار آنها و همچنین تعیین میانگین فواصل بین اتمی و ویژگیهای ساختاری شامل ثابتهای شبکه، اندازه و شکل بلورهاست [۴۲]. شکل ۱ الگوی پراش پرتوی X نانوکامپوزیتهای $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ را نشان میدهد. الگوهای XRD با قلههای مشخصه با ساختار تک ميل Ag₂S، ساختار مكعبى Fe₃O4 و ZnS همخواني خوبي دارند. وجود قلههای پراش ZnS در ۲۸٬۵۸، ۳۲٬۱۲، ۴۷٬۵۳ و ۵۶٬۴۲ درجه مربوط به صفحههای یراشی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز بلند روی و گروه فضایی مکعبی f4-3m مطابق با کارت استانداردJCPDS شماره ۷۷-۲۱۰۰، شواهد قانع کننده ای از بارگذاری موفق ZnS روی Ag_2S هستند [۴۳]. قلههای در ۲۰٬۱۶، ۳۵٬۵۲، ۴۳٬۱۷، ۵۷٬۱۰ و ۶۲٬۷۱ و درجه مربوط به صفحههای پراشی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار مکعبی Fe₃O₄ و گروه فضایی مکعبی Fd-3m مطابق کارت استاندارد JCPDS با شماره ۷۶-۹۵۸ [۴۴] و قلههای در ۳۶٬۸۰، ۳۷٬۱۰ و [°] ۴۴٬۲۱ مربوط به صفحههای پراشی (۱۲۱)، (۰۱۳) و (۱۰۳) مربوط به ساختار تک میل Ag_2S با گروه فضایی p21/n مطابق با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۴۱۵–۹۰۱–۹۶ هستند [۴۵، ۴۶]. هیچ قله مشخصهای که به ناخالصی یا فازهای ناخواسته نسبت داده شود در الگوی پراش پرتوی X دیده نشد.

تحليل نتايج طيف تبديل فوريه فروسرخ

طیف FTIR نانوکامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 در شکل ۲ آورده شده است. قلههای در حدود ۳۴۵۰ و ۱۵۹۹ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی کششی و خمشی پیوندهای H-O-H آب جذب شده در سطح این ترکیب است [۴۷]. قله های در ۴۵۱ و cm⁻¹. ۶۱۷ مربوط به پیوندهای شیمیایی Ag₂S هستند [۴۵]. قله در ¹-D-۲ مربوط به حالت ارتعاش خمشی Zn-S

نانوذرات سولفید روی است که تشکیل نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS را تایید میکند [۴۳]. با بارگذاری مگنتیت، قله جدیدی در ^{I-1} ۴۹۹ ظاهر شده که مربوط به حالت ارتعاش خمشی Fe-O در نانوذرات مگنتیت است. همچنین قلههای

بارگذاری نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS به دلیل پیش ساختار جدید کمی جابه جا شده و به دلیل همپوشی با هم، برخی قلهها حذف شدهاند که نشاندهنده تشکیل نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ و بارگذاری موفق Fe₃O₄ است [۴۶، ۴۸].



شکل۱ الگوی پراش پرتوی X نانوکامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 و شاخصهای میلر مربوط به هر یک.



شكل۲ طيف تبديل فوريه فروسرخ نانوكامپوزيتهاى Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ و Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄.

تصاوير ميكروسكوپ الكترونى تراگسيلى

تصاویر TEM برای بررسی ریختار و تعیین اندازه کامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS ثبت شدند. نتایج این آنالیز در شکل ۳ نشان می دهد که نانوذرات Ag₂S دارای ریختار کروی هستند و به خوبی در قالب نانوکامپوزیت پراکنده شدهاند. نانوذرات ZnS نیز دارای ریخت کروی و منظمی هستند که روی سطح ریزکرههای Ag₂S قرار گرفتهاند (شکل ۳ الف). شکل ۳ ب نشان دهندهی شکل ظاهری نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 بوده که از بارگذاری Fe₃O4

روی کامپوزیت Ag_2S/ZnS تشکیل شده است. طیف پراکندگی انرژی پرتوی X (EDX) نانوکامپوزیتها در شکل-های π پ و ت، آورده شده است. شدید بودن قله Zn نسبت به Ag نشان میدهد که ZnS روی سطح Ag_2S قرار گرفته است. نمودار توزیع اندازه ذرات به خوبی با تابع گاوسی همخوانی دارد که نشان می دهد که ذرات به طور یکنواخت توزیع شده اند و اندازه متوسط ذرات به ترتیب حدود ۹ و ۲۶ نانومتر برای نانوکامپوزیت های Ag_2S/ZnS و Ag_3O₁ است (شکل π ث و ج).



شکل ۳ تصاویر TEM (الف) Ag₂S/ZnS و (ب) Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ نتایج EDX (پ) Ag₂S/ZnS و (ت) Ag₂S/ZnS و منحنی توزیع اندازه ذرات نانوکامپوزیت های (ث) Ag₂S/ZnS و (ج) Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄.

طيف نورتابي

طول عمر حاملهای بار القایی نقش مهمی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیزوری دارد. از این رو، طول عمر حاملهای بار در نانوكامپوزيتهاى فوتوكاتاليزورى بايد افزايش يابد، به بيان دیگر، باید بازده بازترکیب حاملها کاهش یابد. طیفسنجی نورتابی میتواند برای بررسی جداسازی بار و بازده انتقال حاملها به سطح نمونه استفاده شود [۴۹]. طيف نورتابي نانوکامپوزیتهای Ag₂S/ZnS وAg₂S/Fe₃O₄ در دمای اتاق با طول موج برانگیختگی ۲۸۰ نانومتر در شکل ۴ آورده شده است. طیف نورتابی دو نانوکامپوزیت، دو قله متفاوت در حدود ۳۲۰ و ۶۴۰ نانومتر نشان میدهد. شدت قله نانوكامپوزيت Ag₂/ZnS/Fe₃O₄ كمتر از نانوكامپوزيت Ag₂S/ZnS بوده که نشان دهنده کاهش موثر بازترکیب جفت الكترون-حفره و افزايش طول عمر الكترون-حفره است. در واقع، Fe_3O_4 بارگذاری شده روی Ag_2S/ZnS میتواند مانع بازتركيب الكترون-حفره شود. اين رخداد باعث افزايش فعاليت فوتوكاتاليزورى Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 مى شود [٣٣].

جذب و واجذب سطحی نیتروژن

برای به دست آوردن ظرفیت جذب نانوکاتالیزور نسبت به آلاینده، سطح ویژه به روش BET برای نانوکامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS محاسبه شد. BET در

واقع نشان دهنده رفتار مولکولهای گاز در پدیدهی جذب سطحی روی سطوح جامد و محاسبه سطح ویژه مواد جاذب سطحی است. نتایج مربوط به سطح ویژه نانوکامپوزیتها که در جدول ۱ آمده است با استفاده از معادله خطی BET تعیین شدهاند.

 $1/[(P_0/P) - 1] = (1/V_m C) + [(C-1)/V_m C] (P/P_0)$ (1) $S_{BET} = V_m N/\sigma m \times 22414$ (Y)

این روابط، P/P_0 فشار نسبی گاز جذب شده، V_m حجم مورد نیاز برای تشکیل تک لایه، N عدد آووگادرو، σ سطح مقطع گاز جذب شده (در این جا، نیتروژن)، m جرم نمونه و عدد ۲۲۴۱۴ حجم یک مول گاز جذب شده در شرایط استاندارد و SBET مساحت سطح ویژه است. بر این اساس، مساحت تقریبی برای مساحت سطح ویژه است. بر این اساس، مساحت تقریبی برای نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS برابر با P_i^{0} ۸۴ m^2/g و برای نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS برابر با ۲۵/۱۷ m²/g و برای نانوکامپوزیت ۲۵/۱۷ m²/g برابر با ۲۵/۱۷ m²/g به دهنده متخلخل بودن آن است و ویژگیهای جذب و دفع 2 به اندازه کافی خوب نیست. با بارگذاری مگنتایت، سطح ویژه افزایش یافته است و نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS میتواند در فرآیندهای کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری بازده بالاتری از خود نشان دهد. [۴۹].

نمونه	مساحت سطح ویژه (m²/g)	حجم حفره ها (cm³/g)	توزيع اندازه حفره ها (nm)
Ag ₂ S/ZnS	۶,۰ ۸۳	•,• TT	10,.49
Ag ₂ S/ZnS/Fe ₃ O ₄	۲۵,۱۷	۶۳۶.	WV,814

جدول ۱ مساحت سطح ویژه، حجم حفرهها و توزیع اندازه حفرهها برای دو نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS/Fe₃O4.



شكل ۴ طيف نورتابی نانوكامپوزيتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/Fe₃O₄.



 $Mag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ منحنیهای BET نانوکامپوزیتهای $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$.

ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS/Fe₃O4

تخریب رنگ متیل قرمز با قله مشخصه ۴۸۰ نانومتر زیر تابش نورهای مرئی و فرابنفش با ثبت طیف جذب UV-Vis بررسی شد. با افزایش زمان تابش، شدت قله جذب کاهش مییابد که باعث کاهش غلظت رنگ یا به بیانی، تخریب رنگ میشود. برای تعیین درصد تخریب رنگ از رابطه (۱۰۰× (۲۵-۲۵)) استفاده شد که C0 و C1 به ترتیب جذب اولیه در زمان شروع فعالیت فوتوکاتالیزوری و پایانی بر پایه شدت جذب از نمونه پس از گذشت مدت زمان t از شروع واکنش هستند [۲۹، ۳۰].

نتایج برآمده از تخریب رنگ متیل قرمز

کارایی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیتهای Ag₂S/ZnS و Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 با تجزیه نوری رنگ متیل قرمز در مدت ۷۵ دقیقه زیر تابش نورهای مرئی و فرابنفش بررسی شد. نتایج تخریب رنگ این نانوکامپوزیتها زیر تابش نور فرابنفش در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده میشود، بازده شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده میشود، بازده تخریب نوری Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 و Ag₂S/ZnS است. متیل قرمز را زیر تابش نور فرابنفش، در مدت ۷۵ دقیقه به ترتیب ۴۰/۴۰ و ۹۰/۸۰ درصد تخریب کردند. شکل ۷ بازده

تخریب نوری Ag_2S/ZnS و Ag_2S/ZnS را زیر تابش نور مرئی در مدت زمان ۷۵ دقیقه نشان می دهد که رنگ متیل قرمز به ترتیب ///100 و //1000 را تخریب کردند. سطح ویژه بالاتر نانوکامپوزیت /0000 و //1000 باعث می شود که واکنش دهندههای بیشتری برای تخریب رنگ و عملکرد واکنش دهندههای بیشتری برای تخریب رنگ و عملکرد سریعتر واکنش فوتوکاتالیزوری تولید شوند [۱۷]. از سوی دیگر، شدت PL کمتر $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در مقایسه با دیگر، شدت PL کمتر $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در مقایسه با حفره کاهش یافته و طول عمر جفت الکترون–حفره بیشتر شده و در نتیجه بازده واکنش فوتوکاتالیزوری افزایش یافته است. تفاوت کم منحنیهای تخریب رنگ و زمان صفر مربوط به جذب و واجذبهای سطحی طی هم خوردن محلول واکنش در زمان تاریکی است.

اثر pH بر تخریب رنگ متیل قرمز

اثر pH بر واکنشهای فوتوکاتالیزوری به طور گسترده بررسی شده است. تصفیه آب فوتوکاتالیزوری به شدت وابسته به pH است، زیرا pH بر بار ذرات کاتالیزور و موقعیت نوارهای رسانش و ظرفیت اثر دارد [۵۰]. برای بررسی اثر pH بر تخریب رنگ

متيل قرمز توسط فوتوكاتاليزور Ag₂S/ZnS/Fe₃O4، سه نوع محلول واکنش با pHهای اسیدی، خنثی و قلیایی مقایسه شدند که در شکل ۸ نشان داده شدهاند. تنظیم اولیه pH پیش از فوتوکاتالیز با آمونیوم و اسید نیتریک انجام شد. با تنظیم pH محلول از اسیدی به قلیایی، تجزیه رنگ در ۷۵ دقیقه از حدود ۹۹٪ به ۲۸٪ کاهش یافت. از این رو، محلول واکنش اسیدی با pH بهینه در آزمایشهای بعدی انتخاب شد. این نتایج نشان میدهد که تخریب رنگ به طور چشمگیری با افزایش pH كاهش مى يابد. اين روند را مى توان با اين واقعيت توضيح داد که در محلول واکنش با pH اسیدی، رنگ به دلیل افزایش جاذبه الكتروايستايي بين گونههاي آنيوني و كاتيوني با بيشترين یونش مولکولی مواجه می شود. افزون بر این، در pH قلیایی، یونهای هیدروکسیل باعث تشکیل ترکیبهای محلول در آب می شوند و در نتیجه، حذف رنگ به تأخیر می افتد. تولید رادیکال هیدروکسیل در محلول اسیدی کمی بیشتر از محلول قلیایی بوده و پایداری آن نیز بیشتر است، به طوری که فرآیند اکسایش در محلول اسیدی نسبت به قلیایی عملکرد بهتری دارد [۵۱].



شکل ۶ منحنی تخریب رنگ متیل قرمز برای فوتو کاتالیزور (الف) Ag₂S/ZnS و (ب) Ag₂S/ZnS/Fe₃O4 زیر تابش نور UV در مدت ۷۵ دقیقه.



شکل ۷ بازده تخریب رنگ متیل قرمز برای فوتوکاتالیزورهای (الف) Ag₂S/ZnS و (ب) Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ زیرتابش نورمرئی در مدت ۷۵ دقیقه.





شکل ۸ بازده تخریب رنگ متیل قرمز برای فوتوکاتالیزور Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ زیر تابش نور فرابنفش در مدت ۷۵ دقیقه در (الف) pH=۳، (ب) pH=۹ و (پ) PH=۹.

برداشت

در این پژوهش، نخست نانوذرات نقره به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شدند سپس با استفاده از نانوذرات نقره و پیش مادههای روی و سولفور، نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS به روش همرسوبی سنتز گردید و در ادامه نانوذرات Fe₃O₄ به همین روش روی نانوکامیوزیت Ag₂S/ZnS یوشش داده شدند سرانجام نانوكامپوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ به دست آمد. برای تایید سنتز موفق این نانوکامپوزیتها و بررسی ویژگیهای ساختاری و ریختاری آنها، از روشهای مختلفی از جمله TEM ،XRD ،FTIR و BET، استفاده شد. الكوى پراش پرتو ایکس حضور ساختار مکعبی را برای ZnS و Fe₃O₄ و ساختار تک میل را برای Ag₂S نشان داد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی ساختار این ترکیبها را تأیید کرد. تصاویر TEM تشکیل نانوکامیوزیتها و همچنین بارگذاری نانوذرات Fe₃O₄ بر نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS را نشان داد. در آزمایش BET، سطح ویژهی بیشتر نانوکامیوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ باعث می شود که واکنش دهنده های بیشتری مایل به انجام تخریب رنگ باشند و واکنش فوتوکاتالیزوری سریعتر انجام شود. در طيف نورتابي دو نانوکاميوزيت، شدت قله نانوکاميوزيت Ag₂/ZnS/Fe₃O₄ ضعيفتر از نانوكامپوزيت Ag₂/ZnS بود كه نشان دهنده كاهش موثر بازده بازتركيب جفت الكترون-حفره و افزایش طول عمر الکترون-حفره است. در واقع، Fe₃O₄ بارگذاری شده روی Ag₂S/ZnS میتواند مانع بازترکیب الكترون-حفره شود و این رخداد باعث افزایش عملكرد فعاليت .مى شود Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ فوتوكاتاليزوري

فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیتها در تخریب رنگ آلی متیل قرمز بررسی گردید که دیده شد که نانوکامپوزیت Ag₂S/Fe₃O₄ Ag₂S رنگ متیل قرمز را در مدت ۷۵ دقیقه زیر تابش نور فرابنفش به میزان ۸۲٬۸۰٬ و زیر تابش نور مرئی به میزان AT٬۷۰ تخریب کرد. نانوکامپوزیت Ag₂S/ZnS/Fe₃O₄ در تخریب رنگ آلی کارآمدتر است و همچنین به دلیل داشتن ویژگی مغناطیسی به راحتی با یک آهنربای ساده از محلول رنگ جدا شده و امکان استفاده دوباره فوتوکاتالیزور در تخریب رنگ با بازیافت مخلوط واکنش فراهم میشود. از این رو، رنگ با بازیافت مخلوط واکنش فراهم میشود. از این رو، است که میتواند رنگهای صنعتی را در محیط آبی حذف کند. **قدردانی**

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از حمایتهای دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان در انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی نمایند.

مراجع

[1] Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N., *"The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth"*, Journal of environmental management, 69 (2003) 229-238.

[2] Güy N., Atacan K., Karaca E., Özacar M., "Role of Ag₃PO₄ and Fe₃O₄ on the photocatalytic performance of magnetic Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ Journal of hazardous materials, 170 (2009) 520-529.

[11] Wang J., Li B., Chen J., Li, N., Zheng J., Zhao J., Zhu Z., "Diethylenetriamine-assisted synthesis of CdS nanorods under reflux condition and their photocatalytic performance", Journal of alloys and compounds, 535 (2012) 15-20.

[12] Peng S., Li L., Wu Y., Jia L., Tian, L., Srinivasan M., Mhaisalkar S. G., "*Size-and shapecontrolled synthesis of ZnIn*₂*S*₄ *nanocrystals with high photocatalytic performance*", CrystEngComm, 15 (2013) 1922-1930.

[13] Meng X., Tian G., Chen Y., Zhai R., Zhou J., Shi Y., Fu, H., "*Hierarchical CuS hollow nanospheres and their structure-enhanced visible light photocatalytic properties*", CrystEngComm, 15 (2013) 5144-5149.

[14] Muruganandham M., Amutha R., Repo E., Sillanpää M., Kusumoto Y., Abdulla-Al-Mamun M. D. "Controlled mesoporous self-assembly of ZnS microsphere for photocatalytic degradation of Methyl Orange dye", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216 (2010) 133-141.

[15] Madhusudana G., Kumar P. S., Kumar D. P., Srikanth V. V., Shankar M. V., "*Photocatalytic performance of rice grain shaped ZnO microrods under solar irradiation*", Materials Letters, 128 (2014) 183-186.

[16] Kumar D. P., Shankar M. V., Kumari M. M., Sadanandam G., Srinivas B., Durgakumari V., "Nano-size effects on CuO/TiO₂ catalysts for highly efficient H_2 production under solar light irradiation", Chemical communications, 49 (2013) 9443-9445.

[17] Tang H., Zhang D., Tang G., Ji X., Li C., Yan X., Wu Q., "Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ nanospheres", Journal of Alloys and Compounds, 591 (2014) 52-57.

[18] Liu Y., Jiao Y., Zhang Z., Qu F., Umar A., Wu X., "Hierarchical SnO₂ nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications", ACS applied materials & interfaces, 6 (2014) 2174-2184. nanocomposite under visible light irradiation", Solar Energy, 166 (2018) 308-316.

[3] Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S., "Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview", Rsc Advances, 2 (2012) 6380-6388.

[4] Zeghioud H., Assadi A. A., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Rtimi S., "Photocatalytic performance of CuxO/TiO₂ deposited by HiPIMS on polyester under visible light LEDs: Oxidants, ions effect, and reactive oxygen species investigation", Materials, 12 (2019) 412.

[5] Nguyen-Tri P., Ghassemi P., Carriere, P., Nanda S., Assadi A. A., Nguyen D. D., "Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review", Polymers, 12 (2020) 1142.

[6] Assadi A. A., Bouzaza A., Wolbert D., "Study of synergetic effect by surface discharge plasma/TiO₂ combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 310 (2015) 148-154.

[7] Azzaz A. A., Jellali S., Akrout H., Assadi A. A., Bousselmi L., "Dynamic investigations on cationic dye desorption from chemically modified lignocellulosic material using a low-cost eluent: Dye recovery and anodic oxidation efficiencies of the desorbed solutions", Journal of cleaner production, 201 (2018) 28-38.

[8] Kumar S. G., Devi L. G., "Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics", The Journal of physical chemistry A, 115 (2011) 13211-13241.

[9] Kane A., Assadi A. A., El Jery A., Badawi A. K., Kenfoud H., Baaloudj O., Assadi A. A., "Advanced photocatalytic treatment of wastewater using immobilized titanium dioxide as a photocatalyst in a pilot-scale reactor: process intensification", Materials, 15 (2022) 4547.

[10] Akpan U. G., Hameed B. H., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review",

[28] Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z., *"Multifunctional composite core-shell*

nanoparticles", Nanoscale, 3 (2011) 4474-4502.

[29] Coey J. M., "*Magnetism and magnetic materials*", Cambridge university press, (2010).

[30] Li H., Xie F., Li W., Yang H., Snyders R., Chen M., Li, W., "Preparation and photocatalytic

activity of Ag₂S/ZnS core–shell composites", Catalysis Surveys from Asia, 22 (2018) 156-165.

[31] Zhang H., Wei B., Zhu L., Yu J., Sun W., Xu L., "*Cation exchange synthesis of ZnS–Ag₂S microspheric composites with enhanced photocatalytic activity*", Applied surface science, 270 (2013) 133-138.

[32] Franco A., Neves M. C., Carrott M. R., Mendonça M. H., Pereira M. I., Monteiro O. C., "Photocatalytic decolorization of methylene blue in

the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites", Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 545-550.

[33] Liu S., Wang Z., Liu H., Xu Q., "Hydrothermal synthesis and optical property of ZnS/CdS composites", Journal of Materials Research, 28 (2013) 2970-2976.

[34] Lin D., Wu H., Zhang R., Zhang W., Pan W., *Facile synthesis of heterostructured ZnO–ZnS*

nanocables and enhanced photocatalytic activity", Journal of the American Ceramic Society, 93 (2010) 3384-3389.

[35] Yu J., Zhang J., Liu S., "Ion-exchange synthesis and enhanced visible-light photoactivity of CuS/ZnS nanocomposite hollow spheres", The Journal of Physical Chemistry,114 (2010) 13642-13649.

[36] Senapati K. K., Borgohain C., Phukan P., "CoFe₂O₄–ZnS nanocomposite: a magnetically recyclable photocatalyst", Catalysis Science Technology, 2 (2012) 2361-2366.

[37] Ghosh Chaudhuri R., Paria S., "*Optical properties of double-shell hollow ZnS–Ag₂S nanoparticles*", The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 23385-23390.

[38] Shen S., Zhang Y., Peng L., Du Y., Wang Q., "Matchstick-Shaped Ag₂S–ZnS

Heteronanostructures Preserving both UV/Blue

[19] Karunakaran C., Raadha S. S., Gomathisankar P., "Microstructures and optical, electrical and photocatalytic properties of sonochemically and hydrothermally synthesized SnO₂ nanoparticles", Journal of alloys and compounds, 549 (2013) 269-275.

[20] Li X., Lu X., Meng Y., Yao C., Chen Z., "Facile synthesis and catalytic oxidation property of palygorskite/mesocrystalline Ce1–xMnxO₂ nanocomposites", Journal of alloys and compounds, 562 (2013) 56-63.

[21] Shankar M. V., Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J., "*Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: kinetics and pathways*", Chemosphere, 66 (2007) 767-774.

[22] Han C., Ge L., Chen C., Li Y., Xiao X., Zhang Y., Guo L., "Novel visible light induced Co_3O_4 -g- C_3N_4 heterojunction photocatalysts for efficient degradation of methyl orange", Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 546-553.

[23] Shi S., Gondal M. A., Al-Saadi A. A., Fajgar R., Kupcik J., Chang X., ... Seddigi Z. S., *"Facile preparation of g-C₃N₄ modified BiOCl hybrid photocatalyst and vital role of frontier orbital energy levels of model compounds in photoactivity enhancement"*, Journal of colloid and interface science, 416 (2014) 212-219.

[24] Sadovnikov S. I., Gerasimov E. Y., "Synthesis and Characterization of $(Ag_2S)_x(ZnS)$ Heteronanostructures", In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1008, No. 1, p. 012019), (2020).

[25] Ruiz Gómez D., "Synthesis and characterization of Ag₂S-based nanoparticles as luminescence nanothermomethers", (2019).

[26] Fang X., Wu L., Hu, L., "ZnS nanostructure arrays: a developing material star", Advanced Materials, 23 (2011) 585-598.

[27] Wang, Q., Wang, H., Yang Y., Jin L., Liu Y., Wang Y., Zhang H., "*Plasmonic Pt superstructures* with boosted near-infrared absorption and photothermal conversion efficiency in the second biowindow for cancer therapy", Advanced Materials, 31 (2019) 1904836. *effectual nonlinear optical material*", Optik, 170 (2018) 10-16.

[46] Solomon G., Mazzaro R., You S., Natile M.M., Morandi V., Concina I. and Vomiero A., "Ag₂S/MoS₂ nanocomposites anchored on reduced graphene oxide: Fast interfacial charge transfer for hydrogen evolution reaction", ACS applied materials and interfaces 11 (2019) 22380-22389.

[47] Liu H., Guo W., Li Y., He S., He C., "Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO₂/WO₃-coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light", Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018) 59-67.

[48] Zahedifar M., Shirani M., Akbari A., Seyedi N., "Green synthesis of Ag_2S nanoparticles on cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite template for catalytic degradation of organic dyes", Cellulose, 26 (2019) 6797-6812.

[49] Kalpana K., Selvaraj V., "ZnS/SnS/Ag₂S photocatalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination towards wastewater treatment", Research on Chemical Intermediates, 43 (2017) 423-435.

[50] Jiang Y., Pétrier C., Waite T. D., "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution", Ultrasonics sonochemistry, 9 (2002) 163-168.

[51] Liu Y., Zhu K., Su M., Zhu H., Lu J., Wang Y., Zhang Y., *"Influence of solution pH on degradation of atrazine during UV and UV/H*₂O₂ *oxidation: Kinetics, mechanism, and degradation pathways"*, RSC advances, 9 (2019) 35847-35861.

and Near-Infrared Photoluminescence", Angewandte Chemie, 123 (2011) 7253-7256.

[39] Wang Y., Gao P., Wei Y., Jin Y., Sun S., Wang Z., Jiang Y., "Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites (Fe₃O₄@ PS@ Ag) as highly efficient reusable catalyst for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes", Journal of Environmental Management, 278 (2021) 111473.

[40] Guo M., Xing Z., Zhao T., Qiu Y., Tao B., Li Z., Zhou W., *"Hollow flower-like polyhedral α-Fe*₂*O*₃/*Defective MoS*₂/Ag *Z*-scheme heterojunctions with enhanced photocatalytic -*Fenton performance via surface plasmon resonance and photothermal effects"*, Applied Catalysis B: Environmental, 272 (2020) 118978.

[41] Khorasanipour N., Iranmanesh P., Saeednia S., Yazdi S. T., "Photocatalytic degradation of Naphthol Green in aqueous solution through the reusable $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ magnetic nanocomposite", Surfaces and Interfaces, 36 (2023) 102613.

[42] Guinebretière R., "X-ray diffraction by polycrystalline materials", John Wiley & Sons (2013).

[43] Riazian M., Yousefpoor M. "Photodegradation of Methylene Orange by zinc-sulfide nanoparticles synthesized via hydrothermal method", Iranian Journal of Health and Environment, 14 (2021) 1-18.

[44] Yao Y., Gao B., Wu F., Zhang C., Yang L., *"Engineered biochar from biofuel residue:*

characterization and its silver removal potential", ACS Appl. Mater. Interfaces 7 2015 10634–10640. [45] Kannan K., Prasad L. G., Agilan S., Muthukumarasamy N., "Investigations on Ag₂S/PVA-PEG polymer nanocomposites: An